

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

Deutsche Kl.: 22 f, 1/28

(10)

Offenlegungsschrift 1 592 865

(11)

Aktenzeichen: P 15 92 865.1 (D 54334)

(21)

Anmeldetag: 12. Oktober 1967

(22)

Offenlegungstag: 18. Februar 1971

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäuren und Silikaten

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Kühnert, Otto, Dipl.-Chem. Dr., 5302 Beuel; Türk, Günter, Dipl.-Chem. Dr.; Eisenmenger, Edith; 6050 Offenbach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 23. 9. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Frankfurt/Main, Weissfrauenstr. 9

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Kiesel-
säuren und Silikaten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organischer
modifizierter Kiesel säuren und Silikate, die sich insbesondere
für die Mattierung von Lackfilmen eignen.

Es ist bekannt, synthetische siliziumdioxidhaltige Stoffe als
Mattierungsmittel einzusetzen. Die in verschiedene Lacksysteme
eingearbeiteten Kiesel säuren - und das gilt gleichermaßen
für Xerogele und Aerogele - neigen jedoch sehr häufig zum
Absetzen und bilden bei längerer Lagerung einen harten Boden-
körper, der sich äußerst schwierig oder gar nicht durch einfaches
Umrühren im Lack verteilen lässt. Die Neigung, harte Bodenkörper
zu bilden, ist besonders ausgeprägt, wenn die Lacke polare Lö-
sungsmittelkomponenten, z.B. niedrige Alkohole, enthalten.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Absetzverhalten von
Kiesel säuren in Lacken zu verbessern. Dazu gehört die Impräg-
nierung von Kieselgelen mit anorganischen Fluoriden und komplexen
Fluoriden mit C₁-C₅-Alkoholen, mit organischen Silikaten (Ester
der Orthokieselsäure) und schliesslich mit einem mikrokristallinen,
inerten Petroleumwachs. Hierbei wird eine gefällte Kiesel säure
mit schmelzflüssigem Wachs gecoatet, wobei die gecoatete Kiesel-
säure einen Wachsgehalt von 15-30 % aufweist.

Während die drei ersten Behandlungsverfahren in dem einen oder anderen Lacksystem zu Verbesserungen der Redispergierbarkeit der abgesetzten Bodenkörper führen, lassen sich die mit Wachs imprägnierten Kieselgele in praktisch allen bekannten Lacksystemen ohne Schwierigkeiten durch einfaches Umschütteln oder Aufrühren glatt im Lack verteilen.

Dieser Vorteil in Hinblick auf das Absetzverhalten geht jedoch weitgehend auf Kosten der Mattierungswirkung. Die Mattierungswirkung eines wachsimprägnierten Kieselgels ist im Vergleich zu anderen handelsüblichen Mattierungs-Kieselsäuren deutlich herabgesetzt. Ein anderer Nachteil ist die geringe Kratzfestigkeit der mattierenden Lackfilme, die auf den relativ hohen (15-30 Gew.-%) Naturwachsgehalt zurückzuführen ist. Ferner werden die Lackfilme durch mechanische Beanspruchung recht schnell glänzend.

Derartige wachsimprägnierte Kieselsäuren weisen zwar eine gewisse Feinheit auf, doch entspricht diese bei den zunehmenden Qualitätsanforderungen, die an die Lackoberflächen besonders von pigmentierten, relativ dünnen Lackfilmen gestellt werden, nicht mehr den Bedürfnissen der modernen Lack- und Pigmenttechnologie.

Es ist zwar mit den Mitteln der modernen Mahltechnik (z.B. durch Strahlmahlung) immerhin möglich, eine sehr feinteilige Kiesel säur herzustellen, doch hat die Erfahrung gezeigt, dass mit zunehmender Feinheit der Mattierungskieselsäure zwar die Qualität

- 3 -

der Lackoberfläche besser wird, das Mattierungsvermögen aber deutlich abnimmt. Parallel dazu nimmt die Verdickungswirkung, die unerwünscht ist und b im Spritzen der Lacke häufig zu Verlaufsstörungen Anlass geben kann, stark zu.

Die Erfindung ging von der Aufgabenstellung aus, ein Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Kiesel säuren und Silikate, als Mattierungsmittel von Klarlacken oder pigmentierten Lacken aller Art durch Imprägnieren der Kiesel säuren und Silikate mit Wachsen oder Kunststoffen anzugeben, welches zu Produkten mit verbesserten Mattierungs- und Absetzeigenschaften führt, indem diese in genannten Lacktypen auch bei längerer Lagerdauer suspendiert bleiben, bzw. nach dem Absetzen ohne Schwierigkeiten im Lack redispersierbar sind.

Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, dass während und/oder nach der Ausfällung von Kieselgelen oder Kiesel säure bzw. Silikate aus Alkalisilikatlösungen mit Säuren bzw. Metallsalzen eine wässrige Emulsion eines inerten, farblosen, hochschmelzenden Wachses oder Kunststoffes, welche in den zu verwendenden Lösungsmitteln des Lacksystems unlöslich sind, zugesetzt wird.

Gemäß der Erfindung kann die Imprägnierung der Kiesel säure bzw. Silikate einerseits durch Zugabe der Wachsemulsion während der Fällung oder andererseits auch nach der Ausfällung der Kiesel säure bzw. Silikate erfolgen, indem man die entsprechende Menge einer Wachsemulsion der Fällungssuspension beigibt. Es ist auch möglich einen Teil der Wachsemulsion während und einen anderen Teil nach

der Ausfällung der Kieselsäure bzw. Silikate zuzugeben.

Ferner kann man einen salzfreien Kieselsäureteig bzw. eine getrocknete und in Wasser redispergierte, feinteilige Kieselsäure oder Silikate einer Nachbehandlung unterwerfen, indem man diese mit einer wässrigen Wachsemulsion nachbehandelt. Die derartig wachsmodifizierten Kieselsäuren bzw. Silikate sind den während ihrer Bildung modifizierten Kieselsäuren bzw. Silikaten jedoch im Absetzverhalten unterlegen.

Die Zugabe der Wachsemulsion zu der Kieselsäure-bzw. Silikat-Fällungssuspension oder redispergierten Kieselsäure bzw. Silikat ist nicht an eine bestimmte Art von Kieselsäure bzw. Silikat oder an bestimmte Fällungsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, SiO_2 -Konzentration und Fällungsgeschwindigkeit) gebunden.

Grundsätzlich lässt sich auf dem erfindungsgemässen Wege jede Kieselgel- bzw. Kieselsäure- bzw. Silikat-Suspension mit Wachs imprägnieren, wodurch das Absetzverhalten der modifizierten Kieselsäure bzw. Silikate in Lacken sowie die Kratzfestigkeit der Lackfilme gegenüber anderen handelsüblichen, wachsmodifizierten Mattierungskieselsäuren wesentlich verbessert wird.

Weiter kann gemäss der Erfindung eine erhebliche wirtschaftliche Verbesserung dadurch erzielt werden, dass für die Herstellung eines Mattierungsproduktes mit den obengenannten Eigenschaften nur 0,5 - 20 Gew. %, vorzugsweise 5 - 7 Gew. % an Wachs aufgewendet werden müssen gegenüber 15 - 30 Gew. % bekannter wachsmodifizierte Produkte.

- 5 -

Die erfindungsgemäss hergestellten Mattierungsprodukte zeichnen sich gegenüber den bisherigen ähnlichen Handelsprodukten durch eine qualitativ besonders gute Oberfläche der mattierten Lackschichten aus, was auf die vergleichsweise grössere Feinheit der Produkte zurückzuführen ist. Die durch die erfindungsgemässen Verfahrensweise erhältlichen modifizierten Kieselsäuren bzw. Silikate zeigen im Vergleich zu gleichartigen handelsüblichen wachshaltigen Kieselsäuren überraschenderweise trotz ihrer Feinteiligkeit jedoch keine nennenswerte Verdickungswirkung der Lacke, was sich vorteilhaft auf den glatten Verlauf des Mattlackes beim Spritzen auswirkt.

Die grosse Feinteiligkeit der erfindungsgemässen Mattierungsprodukte gestattet es, die Lacke in dünneren Filmstärken zu spritzen. Dies ist besonders im Falle der in der Möbelindustrie verwendeten Mattklarlacke häufig erwünscht. Dinnere Lackfilme mattieren jedoch in der Regel besser als dickere, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Mattierkraft führt oder führen kann. Für die Herstellung von Mattklarlacken wird infolge der geforderten Transparenz die modifizierte Kieselsäure verwendet, während die modifizierten Silikate zufolge ihrer verminderten Transparenzeigenschaften für pigmentierte Mattlacke eingesetzt werden.

Erfindungsgemäss lässt sich das Verfahren auch mit einer wässrigen Kunststoffdispersion durchführen, die anstelle der obigen Wachsemulsion für die Imprägnierung der Kieselgele bzw. Kieselsäuren und Silikate verwendet werden kann. Durch Behandlung mit derartigen Kunststoffdispersionen lassen sich ebenfalls modifizierte

Produkte mit gutem Absetzverhalten in Lacken herstellen. Voraussetzung ist nur, dass der Kunststoff in Wasser und Lacksystemen völlig inert ist, dass er in Wasser und Lacken unlöslich ist und schliesslich so feinteilig ist (10μ), dass er in eine stabile Dispersionsform gebracht werden kann. Beispielsweise lässt sich feinteiliges Polyäthylen ohne weiteres in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen in eine stabile Dispersionsform überführen und für die Zwecke der Erfindung verwenden. Das Verfahren ist nicht auf diesen Kunststoff beschränkt, so lassen sich z.B. Polyvinylchlorid, Teflon u.a.m. in Dispersionsform anwenden.

Zu besonders vorteilhaften Produkten gelangt man dadurch, dass die Imprägnierung der zu fällenden oder gefällten Kieselsäure bzw. Silikate mit einer Wachsemulsion bzw. Kunststoffdispersion durch einen intensiv geführten Mischprozess gefördert wird. Maschinelle Vorrichtungen, die sich für die Durchführung eines solchen Verfahrensschrittes eignen, werden als Dispergatoren in der chemischen Technik häufig verwendet. Neuerdings sind derartige Dispergatoren auch als kontinuierlich arbeitende Maschinen mit hohen Förderleistungen verfügbar, so dass es möglich ist, jede beliebige Kieselsäure bzw. Silikat-Suspension

sion mit der angewendeten Wachsemulsion bzw. Kunststoffdispersion während ihrer Genese dauernd und sehr intensiv zu vermischen.

Neben dieser vorteilhaften Homogenisierung erreicht man durch die Anwendung von Dispergatoren ausserdem eine äusserst intensive Zerkleinerung und Zerteilung der während der Ausfällung gebildeten Kieselhäure- bzw. Silikatagglomerate. Diese Art der Nasszerkleinerung, die durch geeignete Auswahl des Verhältnisses von Suspensionsvolumen und Förderleistung der Dispergiereinrichtung sowie der Dispergierzeit, selektiv gesteuert werden kann, beeinflusst sehr nachhaltig die Qualität der Lackfilmoberflächen.

Die auf diese Weise erhältlichen Produkte zeichnen sich nach ihrer Vermahlung durch einen sehr hohen Feinheitsgrad aus, der die hohe Güte der Lackoberfläche bedingt. Aufgrund der hohen Feinheit, die derartige Mattierungskieselsäuren bzw. Silikate aufweisen (Bahcoanalyse: 69,4 Gew. % < 2,3 μ , 96,3 Gew. % < 3,6 μ , 99,9 Gew. % < 7,4 μ (vgl. Informationsdienst Arbeitsgemeinschaft für pharmazeutische Verfahrenstechnik 12,1/2: 69-71 (1966)) lassen sich gewisse Lacktypen in erheblich dünnerer Filmstärke als bisher aufspritzen (bis 30 μ und kleiner), ohne dass eine Stippenbildung auf der Lackoberfläche sichtbar wird. Erstaunlicherweise geht mit der hohen Dispersität der Mattierungskieselsäure bzw. Silikate keine nennenswerte Verdickungszunahme einher; es lässt sich sogar noch eine zusätzliche Mattierungswirkung erzielen, wenn man dünne Lackfilme anwendet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich grundsätzlich alle emulgierbaren, farblosen, chemisch inerten Wachse, wie Naturwachse tierischer und pflanzlicher Herkunft, wie Mineralwachse,

sowie synthetische Wachse benutzen. Vorzugsweise wählt man jedoch solche Wachse aus, die sich durch Unlöslichkeit in Lacklösungsmitteln, einen hohen Schmelzpunkt von mehr als 85° C (Hartwachse) einen Brechungsindex nahe 1,50 und eine relativ hohe Zersetzungstemperatur an Luft (ca. 150° C) auszeichnen. Mit Ausnahme der Emulgierbarkeit sollen auch Kunststoffe, die in Dispersionsform angewendet werden, diese Eigenschaften aufweisen. Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in bekannten Apparaturen:

Zur Herstellung von Wachsemulsionen werden in einem Doppelmantelgefäß aus V4A-Stahl, das mit 3-ati Dampf auf ca. 120 - 130° C beheizbar ist, Wachs und Emulgatoren aufgeschmolzen und auf 125° C erhitzt. Aus dem Schmelztopf fliesst das flüssige Wachs-Emulgator-Gemisch durch ein beheizbares Bodenauslassventil über ein dampfbeheiztes Doppelmantelrohr in einen beheizbaren Dispergator (2900 Upm) aus V4A-Stahl, in dem sich eine 85-90° C heisse Wasservorlage befindet.

In der beschriebenen Apparatur lässt sich beispielsweise eine 20 %ige Emulsion eines synthetischen Polyäthylenwachses, PÄD 521, nach folgender Rezeptur herstellen, die in einem Vorratsbehälter zwischengespeichert wird.

PAD-Wachs 521	20 Gew.%)	
Genapol S-150	1 Gew.%)	Schmelze
Arkopal N-090	4 Gew.%)	
KOH-Lösung	1,4 Gew.%)	Vorlage
Wasser	73,6 Gew.%)	

Kernstück der Fällungsapparatur ist das Fällungsgefäß, ein hartgummierter Doppelmantelgefäß, das beispielsweise mit einem Ankerührer (100 Upm) ausgerüstet sein kann. Das Reaktionsgefäß lässt sich mit Oel oder Warmwasser beheizen und thermostatisieren. Wasserglas und Schwefelsäure werden dem Fällgefäß aus entsprechenden Vorratsgefäßen mit Hilfe von Dosierpumpen zugeführt. Ferner ist das Fällgefäß mit einer Warmwasserleitung verbunden. Das besagte Reaktionsgefäß besitzt ein Bodenanslaßventil, vor dem eine Leitung abzweigt, über die sich die Reaktionsmischung gegebenenfalls mit Hilfe eines kontinuierlich arbeitenden Dispergators während der Reaktion im Kreise führen lässt.

Filter- und Waschvorrichtungen bestehen aus einer Rahmenfilterpresse (mit Perlonfiltertüchern ausgerüstet), die mit einem Druckgefäß in Verbindung steht, aus dem die Fällungssuspension mittels Durckluft in die Presse gedrückt werden kann.

Die fertige Fällungssuspension wird durch Unterdruck, der mit Hilfe von einer Vakuumpumpe erzeugbar ist, aus dem Reaktionsgefäß in das Druckfaß überführt. Nach dem Füllen der Filterpresse wird der Filterkuchen mit kaltem Leitungswasser sulfatfrei gewaschen.

- 10 -

Zur Fällung werden 73 Liter heißes Wasser, 3 Liter einer 20 %igen PAD-Wachs 521 - Emulsion und 5,25 Liter Natronwasserglas ($d = 1,35 \text{ g/cm}^3$; Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$) in das Reaktionsgefäß gegeben. Dieses Gemisch wird unter Rühren und Dispergieren auf 80°C erhitzt.

In diese alkalische Fällungsvorlage werden während der folgenden 90 Minuten gleichzeitig Natronwasserglas (s. o.) mit 11 Liter/h und konz. H_2SO_4 (96 %ig) mit 0,965 Liter/h dosiert. Während der gesamten Reaktionsdauer wird dispergiert.

Die Kieselsäuresuspension wird schließlich mit konz. H_2SO_4 (96 %ig) auf einen pH-Wert von 3,50 eingestellt, was durch 35 Minuten dauernden Säurezufluß mit 1,25 Liter/h geschieht. Auch während dieser Reaktionsphase wird dispergiert.

Der gewaschene Filterkuchen wird 12 Stunden lang bei $110-120^\circ\text{C}$ getrocknet und im Anschluß daran mittels einer geeigneten Sichtmühle vermahlen.

Das fällungsmodifizierte, wachsimplantierte Produkt stellt ein sehr feindisperses weißes, frei fließendes Pulver dar, das durch folgende Zahlen charakterisierbar ist:

Chemische Analyse: C-Gehalt: 5,98 Gew.%
Wachsgehalt: 70 Gew.%
Glühverlust: 16,4 G.%
(1000°C)
Wassergehalt: 9,4 Gew.%
 SO_4^{2-} -Gehalt: Spuren

109808/1635

- 11 -

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,20
 Dichte bei 25°C: 1,90 g/cm³
 Schüttgewicht: 80 g/l
 Kornverteilung (Bahcoanalyse): 69,4 Gew.% < 2,3 µ
 96,3 Gew.% < 3,6 µ
 99,9 Gew.% < 7,4 µ

Beispiel 2:

Es wird eine modifizierte Kieselsäure nach Beispiel 1 hergestellt. Einziger Unterschied ist dabei die Behandlung der Fällungssuspension, die in diesem Falle ohne Einsatz des Dispergators hergestellt wird. Die erhaltene fällungsmodifizierte Mattierungskieselsäure weist folgende Eigenschaften auf:

Chemische Analyse:

C-Gehalt: 5,85 Gew.%
 Wachsgehalt: 6,8 Gew.%
 Glühverlust: 16,6 Gew.%
 Wassergehalt: 9,8 Gew.%
 SO₄⁻²-Gehalt: 0,14 Gew.%

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,60
 Dichte bei 25°C: 1,85 g/cm³
 Schüttgewicht: 58 g/l
 Kornverteilung (Bahcoanalyse): 36,7 Gew.% < 2,3 µ
 90,6 Gew.% < 3,6 µ
 99,5 Gew.% < 7,4 µ
 100 Gew.% < 15,4 µ

109808/1635

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 3:

Die Herstellung der fällungsmodifizierten Mattierungskieselsäure erfolgt nach Maßgabe des Beispiels Nr. 2. Anstelle der in Beispiel 2 eingesetzten Menge an Wachsemulsion von 3 Liter würden der Vorlage nur 1,7 Liter dieser Emulsion zugesetzt. Das Kiesel-säurepulver hat folgende Eigenschaften:

Chemische Analyse:

C-Gehalt: 3,40 Gew.%
Wachsgehalt: ca. 4,0 Gew.%
Glühverlust: 13,2 Gew.%
Wassergehalt: 9,2 Gew.%
 SO_4^{2-} -Gehalt: Spuren

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,70

Dichte bei 25°C: 1,94 g/cm³

Schüttgewicht: 57 g/l

Kornverteilung(Bahcoanalyse):

34,4 Gew.% < 2,2 µ
73,0 Gew.% < 3,5 µ
98,3 Gew.% < 7,3 µ
100 Gew.% < 15,1 µ

Beispiel 4:

Hergestellt wird eine nachbehandelte, wachsmodifizierte Mattierungs-kieselsäure gemäß Beispiel 1. Einziger Unterschied ist die Art der Behandlung mit der Wachsemulsion, die in diesem Beispiel erst nach der Fällung der Kieselsäure erfolgt. 1,3 Litr einer 20 %igen Wachsemulsion werden der Originalsuspension im Laufe von 109808/1635

15-20 Minuten unter Röhren zugesetzt. Die Suspension wird nicht mit einem Dispergator behandelt. Die erhaltene Kieselsäure hat folgende Eigenschaften:

Chemische Analyse:

C-Gehalt:	2,3 Gew.%
Wachsgehalt:	2,7 Gew.%
Glühverlust:	11,4 Gew.%
Wassergehalt:	8,7 Gew.%
SO ₄ ⁻² -Gehalt:	Spuren

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension: 5,70

Dichte bei 25°C: 2,00 g/cm³

Schüttgewicht : 54 g/l

Kornverteilung:

32,9 Gew.% < 2,2 μ
68,0 Gew.% < 3,5 μ
97,7 Gew.% < 7,1 μ
100 Gew.% < 14,8 μ

Beispiel 5:

Hergestellt wird eine wachsmodifizierte Mattierungskieselsäure gemäß Beispiel 1. Unterschiedlich zu Beispiel 1 ist nur die Art der Behandlung mit der Wachsemulsion. In diesem Beispiel wird ein Teil der anzuwendenden Wachsemulsion, und zwar 0,86 Liter der Vorlage beigegeben, so daß eine fällungsmodifizierte Kiesel-säuresuspension entsteht, die nach ihrer Sauerstellung mit weiteren 2,14 Liter Wachsemulsion im Laufe von 15-20 Minuten

unter Röhren nachbehandelt wird. Die gemäß diesem Beispiel gewonnene Kiesel säure wird ohne Einsatz eines Dispergators hergestellt.

Chemische Analyse:

C-Gehalt:	5,94 Gew.%
Wachsgehalt:	6,90 Gew.%
Glühverlust:	16,40 Gew.%
Wassergehalt:	9,50 Gew.%
SO ₄ ⁻² -Gehalt:	Spuren

Physikalische Eigenschaften:

pH-Wert in 4 %iger wässriger Suspension:	5,60
Dichte bei 25 °C:	1,89 g/cm ³
Schüttgewicht:	60 g/l
Kornverteilung:	28,4 Gew.% < 2,3 µ 73,9 Gew.% < 3,6 µ 98,4 Gew.% < 7,3 µ 99,9 Gew.% < 15,3 µ

Beispiel 6:

In der Tabelle 1 sind die Absetzeigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Mattierungsmittel im Vergleich mit anderen handelsüblichen Mattierungsmitteln auf SiO₂-Basis zusammengefaßt. Die Prüfung des Absetzverhaltens erfolgte dabei in zwei als besonders kritisch angesehenen Prüflacken, und zwar in einem säurehärtenden (SH-) und in einem Nitrokombinationslack (N-C-Lack), deren Rezepturen nachstehend angegeben sind:

- 15 -

Säurehärtender Lack:

Harnstoff-Formaldehydharz "Plastopal BT" (60 %ig in n-Butanol)

	39,6 %
Xylol	30,2 %
Äthylglykol	15,1 %
Äthanol	15,1 %

Der Lack wurde ohne härtenden Säurezusatz für die Prüfung eingesetzt. Die in den Lack eingearbeitete Mattierungsmittelmenge betrug 2,5 Gew.%.

Nitrokombinationslack:

Nitrocellulose, "Wolle E 510" (butanolfeucht)	120 G-Teile
Toluol	120 G-Teile
Äthylacetat	80 G-Teile
Butylacetat, 85 %ig	80 G-Teile
n-Butanol	40 G-Teile
Maleinatharz "Alresat 291 C"	
Lösung 50 %ig Äthyl- u. Butylacetat	160 G-Teile
Benzin 100 - 140	80 G-Teile
Modifiziertes Ölalkydharz "Jägalyd E 42", 60 %ig in Xylol	80 G-Teile
Dibutylphthalat	24 G-Teile
Rizinusöl 18 P	16 G-Teile
	800 G-Teile

Die in den Lack eingearbeitete Mattierungsmittelmenge betrug 1 Gew.%.

Zur Einarbeitung in den Prüflack wurden 40 g des Lackes und die entsprechende Mattierungsmittelmenge acht Minuten lang mit einem

Propellerrührer bei 2000 Upm dispergiert. Die Mischung wurde gut verschlossen für den Lacktest aufbewahrt. Das Sedimentationsverhalten bzw. die Beschaffenheit des Bodenkörpers wurde in einem 50-ml-Fläschchen in zeitlichen Abständen von 10, 52 und 136 Tagen geprüft. Zur Charakterisierung der im Prüflack sedimentierten Bodenkörper wurden die Fläschchen nach den angegebenen Zeitspannen "auf den Kopf" gestellt (Umschwenktest) und das Ablaufverhalten des Bodenkörpers beurteilt. Die Beurteilung erfolgte nach folgenden Prädikaten:

- 1 = sehr gut = Völliges Ablaufen und Verteilen des Sedimentes bei einmaligem Umschwenken
- 2 = gut = Weitgehendes Ablaufen und Verteilen des Sediments bei einmaligem Umschwenken. Spuren haften am Boden, doch sind diese bei 2-3-maligem Umschwenken leicht dispergierbar.
- 3 = befriedigend = Durch mehrfaches Umschwenken noch dispergierbares Sediment.
- 4 = schlecht = Harter, nicht mehr oder nur schwer dispergierbares Sediment.

Wie man Tabelle Nr. 1 entnimmt, kann das erfindungsmäß hergestellte Mattierungsmittel selbst nach langen Lagerzeiten leicht durch weniges Umschütteln des Prüflackes mit der Hand redispergiert werden. Es ist im SH-Lack sogar dem gemäß dem Stande der ^{wachsmodifizierten} Technik hergestellten Mattierungsmittel überlegen. Nicht-modifizierte Kieselsäuren setzen sich zu einem harten Kuchen ab und können nicht wieder dispergiert werden. Wie man der Tabelle Nr. 1 weiter entnehmen kann, können dies günstigen Absetzeigenschaften

109808/1635

aufgrund der neuen, verbesserten Verfahrensweise der Imprägnierung schon mit relativ kleinen Wachsmengen erzielt werden, was das Verfahren sehr ökonomisch macht. Darüber hinaus erhöht die deutlich geringere Wachsmenge die Härte und Kratzfestigkeit der Lackfilme, so daß die erfindungsgemäßen Mattierungskieselsäuren den nach dem Stand der Technik synthetisierten hierin überlegen sind.

Beispiel 7:

Das folgende Beispiel zeigt die günstigen anwendungstechnischen Eigenschaften der nach Beispiel 1-5 gewonnenen Mattierungskieselsäuren in vier Testlackrezepturen und stellt diese den entsprechenden Eigenschaften einer nach dem Stand der Technik hergestellten Kieselsäure gegenüber. Die Daten sind in Tabelle Nr. 2 zusammengefaßt.

Für die Bestimmung des Glanzgrades, der ein Maß für die Mattierkraft der geprüften Mattierungskieselsäure darstellt, wird der in Deutschland vielfach benutzte Glanzmesser nach B. Lange benutzt. Der Lange-Glanzmesser benutzt als Einfalls- und Reflexionswinkel einen solchen von 45° . Die gemessenen Glanzgrade werden in Prozenten angegeben. Je kleiner ihr Wert ausfällt, desto besser ist das Mattiervermögen der geprüften Kieselsäure oder in anderen Worten, desto weniger Mattierungsmittel ist anzuwenden, um einen ganz bestimmten Glanzgrad zu erreichen.

Die Grindometerwertbestimmung erfolgt mit Hilfe eines Grindometers. Der Grindometer, der in μ gemessen wird, ist ein Maß für die gröbsten Teilchen, die sich nach dem Einröhren der Mattierungskieselsäure in der fertigen, spritzbaren Lackmischung befinden. Er läßt sich zu der Stippenbildung im trockenen Lackfilm in Beziehung setzen. Mit Hilfe des Grindometers läßt sich das gefürchtete, unerwünschte "Spritzkorn" erkennen. Alle Grindometerwertmessungen der Tabelle Nr. 2 wurden im schwarzen Einbrennlack, der in Schichtstärken von 35μ gespritzt wird, vorgenommen. Nachfolgend sind die Rezepturen der vier Lacke angegeben, in denen das Mattierungsvermögen der erfundungsgemäßen Kieselsäure geprüft wurde:

A) Schwarzer Alkhydharz-Einbrennlack:

Auf der Dreiwalze werden zu einer Paste angerührt:

450 Teile Oelalkyldharz "Alkydal ST" (75 %ig in Xylol)

1,8 Teile Sojalecithin

80 Teile n-Butanol

90 Teile Farbruß, F W 2

631,8 Teile

413 Teile obiger Paste

2540 Teile Oelalkyldharz "Alkydal ST" (75 %ig in Xylol)

600 Teile Melaminharz "Maprenal WP" (55 %ig)

87 Teile n-Butanol

120 Teile Äthylglykol

400 Teile Toluol

0740 Teile Xylol

100 Teile Glykolsäurebutylester, "GB-Ester"

100 Teile Butylacetat

100 Teile Siliconöl ol. (10 %ig in Toluol)

5200 Teile 109808 / 1635

Diese Mischung wird mit Xylol auf eine Viskosität von 23 Sekunden (Fordbecher, DIN-4-mm-Düse) eingestellt. Es werden 5 g Mattierungsmittel auf 100 g Lack bei 2000 Upm 8 Minuten lang mit dem Propellerrührer eingerührt. Nach dem Spritzen in Schichtstärken von 35 μ wird der Lack 30 Minuten lang bei 180°C eingearbeitet.

B) Polyamidharzlack, DD-Lack

300 Teile Polyamidharzalkoholkomponente, "Desmophen 800"

400 Teile Polyamidharzalkoholkomponente, "Desmophen 1100"

2 Teile Siliconöl OL (10 %ig in Toluol)

60 Teile Polyvinylacetatharz, "Mowilith 20" (50 %ig in Aethylacetat)

6 Teile Acetylsellulose, "Cellit BP 700"

200 Teile Butylacetat (98 %ig)

140 Teile Methylglykolacetat

200 Teile Aethylglykolacetat

592 Teile "Shellsol A"

100 Teile Methoxybutylacetat, "Butoxyl"

2000 Teile

100 g der obigen Lackmischung werden mit 50 g der Polyamidharzisocyanatkomponente "Desmodur L" (75 %ig), 10,8 g Mattierungsmittel und mit DD-Verdünner auf 18 Sekunden Viskosität eingestellt. Diese Mischung wird 8 Minuten lang bei 2000 Upm mit dem Schnellrührer gemischt. Der Lack wird in Schichtstärken von 30-40 µ aufgetragen.

C) Polyesterharzlack, UPE-Lack:

1040 Teile Polyesterharz "Roskydal 500 B"
260 Teile Polyesterharz "Roskydal 500"
64 Teile Siliconöl OL, (1 %ig in Toluol)
572 Teile Monostyrol

1936 Teile

96,8 g obiger Lackmischung, 3,2 g Beschleuniger (Co-Naphthenat 10 %ig in Toluol), 6,5 g Mattierungsmittel und 10 g Härter (organ. Peroxid AP/20 %ig in Aethylacetat) werden mit Aethylacetat auf eine Viskosität von 20 Sekunden gebracht und bei 2000 Upm acht Minuten lang dispergiert. Der Lack wird in Schichtstärken von 80-100 µ gespritzt.

D) Säurehärtender Alkydharzlack, SH-Lack:

760 Teile Oelalkydharz "Alkydal R 40" (60 %ig in Xylol)
840 Teile Melaminharz "Maprenal SHL eNP" (55 %ig in n-Butanol)
140 Teile n-Butanol
180 Teile Äthanol
80 Teile Siliconöl OL (1 %ig in Toluol)

2000 Teile

100 g obiger Lackrezeptur, 9,6 g Mattierungsmittel werden mit Äthanol auf 21 Sekunden Viskosität eingestellt und mit dem Schnellrührer 8 Minuten lang bei 2000 Upm gemischt. 10 g einer

14 %igen Salzsäure werden pro 100 g Lack mit Äthanol auf eine Viskosität von 20 Sekunden eingestellt. Der Lack wird in Schichten von 30-40 μ angewandt. Wie der Tabelle Nr. 2 entnommen werden kann, weisen die erfindungsgemäßen Mattierungskieselsäuren der Beispiel Nr. 1 - 5 in den vier beschriebenen Prüflacken ausnahmslos niedrigere Glanzgrade auf als die bekannten wachsmodifizierten Kieselgeltypen. So zeigt das Mattierungsvermögen in einem Falle (Säureharter Lack, Beispiel 1) um annähernd das Dreifache in mehreren weiteren Fällen um das Doppelte an! Besonders günstig fallen dabei die Glanzwertgrade im SH-Lack, UPE-Lack und schwarzen Einbrennlack aus.

Die Grindometerwerte der erfindungsgemäßen Mattierungskieselsäuren liegen im Vergleich zu den in bekannter Weise hergestellten ebenfalls niedriger, was als Beweis für die hervorragende Oberflächenqualität der Lackfilme angesehen werden muss. Hierbei ist insbesondere auf die gemäss Beispiel Nr. 1 erzeugt Kieselsäure hinzuweisen.

Tabelle 1: Sedimenteigenschaften modifizierter und nicht-modifizierter Kieselsäuren in den zwei Prüflacken.

Mattierungs- mittel	Wachsmenge bezogen auf getrocknete Kieselsäure [Gew.%]	säurehärternder Lack			Nitrokombinations- lack		
		Beurteilung der Bodenkörperbeschaf- fenheit nach einer Standzeit von Tagen:					
		10	52	136	10	52	136
Handelsübliches SiO_2 , Kerogel	0	4	4	4	4	4	4
Mit Wachs Modifiziertes SiO_2 gemäß dem Stand der Technik	15	1	2	3	1	2	2
Modifiziertes SiO_2 gemäß Beispiel 1	7	1	1	1	2	2	3
Modifiziertes SiO_2 gemäß Beispiel 2	7	1	1	2	1	2	2
Modifiziertes SiO_2 gemäß Beispiel 3	4	1	1	1	2	2	2
Modifiziertes SiO_2 gemäß Beispiel 4	3	1	1	2	2	2	3
Modifiziertes SiO_2 gemäß Beispiel 5	7	1	1	1	2	2	2

109808 / 1635

ORIGINAL INSPECTED
COPY

Tabelle Nr. 2: Glanzgrade und Grindometerwerte wachsmodifizierter Mattierungskiesel säuren in verschiedenen Testlackrezepturen.

Mattierungs-kiesel säure	Glanzgradwerte nach der Länge-Reflektionsmessung unter 45° [%]	Grindometer- wert im schwarzen Einbrennlack [µ]		
Wachsmodifizierte Mattierungs- kiesel säure nach dem Stand der Technik	Schwarzer Einbrennlack	DD-Lack	UPF-Lack	SH-Lack
Mattierungskiesel säure nach Beispiel 1	7,0	60,0	64,0	10,0
Mattierungskiesel säure nach Beispiel 2	5,5	49,5	39,0	3,5
Mattierungskiesel säure nach Beispiel 3	5,0	46,0	42,0	6,0
Mattierungskiesel säure nach Beispiel 4	4,5	31	26	5,5
Mattierungskiesel säure nach Beispiel 5	4,5	36,0	31,5	5,5

- 23 -

1592865

109808 / 1635

COPY

- 1.) Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Kieselsäuren und Silikate als Mattierungsmittel für Klarlacke und pigmentierte Lacke aller Art mit hohem Mattiervermögen durch Imprägnieren der Kieselsäuren oder Silikate mit Wachsen oder Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass während und/oder nach der Auffällung von Kieselsäuren oder -gelen bzw. Silikaten aus Alkalisilikatlösungen mit Säuren bzw. Metallsalzen eine wässrige Emulsion bzw. Dispersion eines wasserunlöslichen, inerten, farblosen, hochschmelzenden Wachses oder Kunststoffes, welche in den zu verwendenden Lösungsmitteln des Lacksystems unlöslich sind, zugesetzt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des zur Imprägnierung benötigten Wachses oder Kunststoffes in Emulsions- bzw. Dispersionsform in einer Menge von 0,5 - 20 Gew. %, vorzugsweise 4 - 7 Gew. %, bezogen auf den Feststoffanteil, erfolgt.
- 3.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die WachsEmulsion bzw. Kunststoffdispersion und Kiesel-säuresuspension bzw. Silikatsuspension während der gesamten oder eines Teiles der Füllungsduauer mit Hilfe eines entsprechend dimensionierten Dispergators intensiv gemischt und pass vermahlen wird.

Ge/Ta

5.10.67

109808/1835

BAD ORIGINAL

